

Method and apparatus for the spectrophotometric assay of aqueous liquids

Publication number: DE69208465T

Publication date: 1996-08-08

Inventor: ASSELAIN MARC (FR); MANIFACIER DANIEL (FR);
AGNET YVES (FR)

Applicant: ANADIS INSTR SA (FR)

Classification:

- **International:** G01N21/35; G01N21/03; G01N21/31; G01N21/03
(IPC1-7); G01N21/35

- **European:** G01N21/35

Application number: DE19926008465T 19920609

Priority number(s): FR19910007116 19910610; WO1992FR00530
19920609

Also published as:

WO9222803 (A1)
EP0588892 (A1)
US5453619 (A1)
FR2677453 (A1)
EP0588892 (A0)

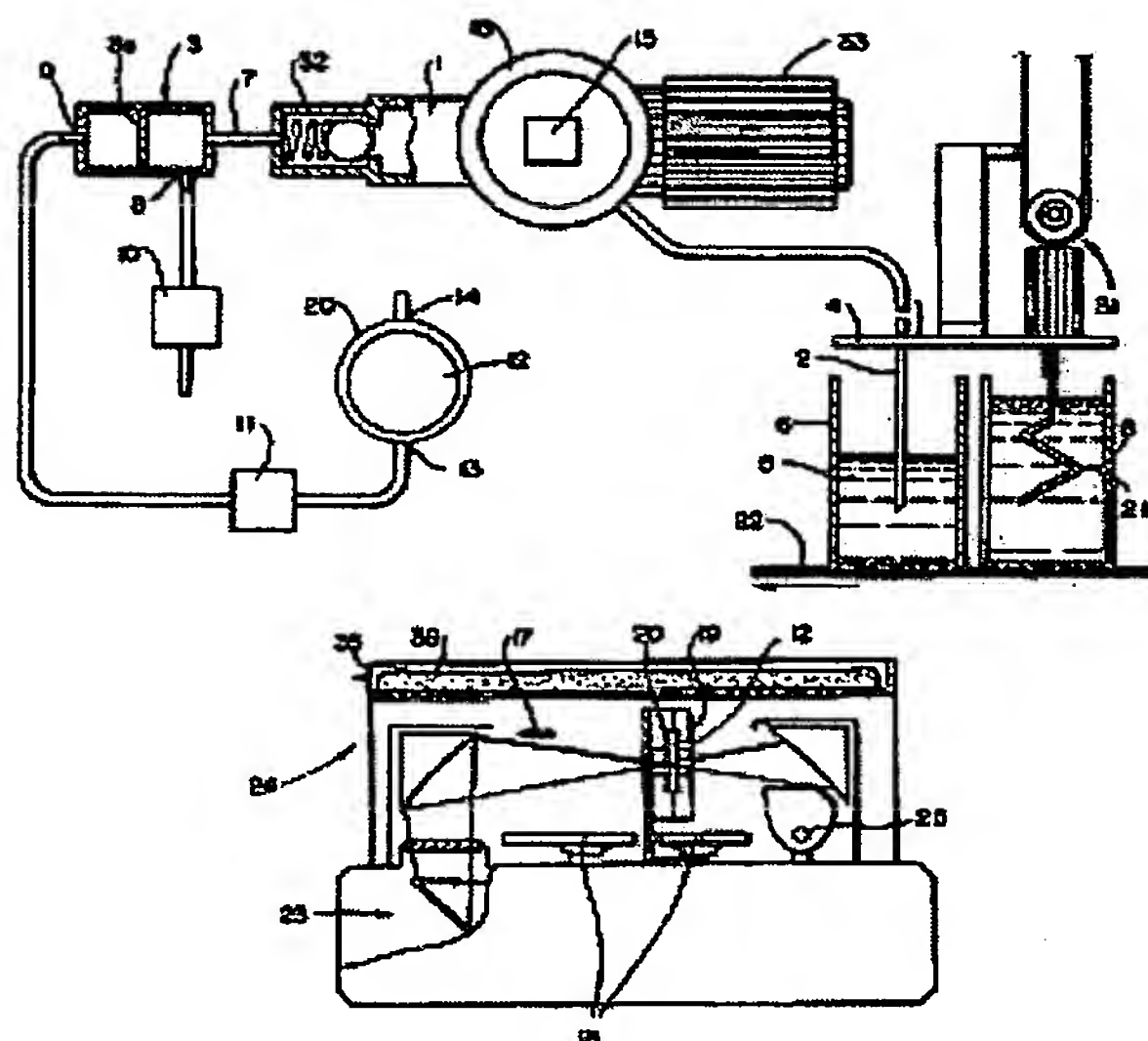
more >>

[Report a data error here](#)

Abstract not available for DE69208465T

Abstract of corresponding document: **US5453619**

Method and apparatus for the spectrophotometric assay of aqueous liquids are provided with a pump for aspirating liquids, a filter with two outlets for filling a cell in which the interferometric measurements are made at a temperature between 35 and 50 DEG C. at a maximum fluctuation of 0.2 DEG C., and with a maximum relative humidity of 0.2%. Absorption curves $A(f)$ are determined with respect to a matrix and the concentrations of components to be assayed are calculated by the use of standard equations.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)



US005453619A

United States Patent [19]

Asselain et al.

[11] **Patent Number:** **5,453,619**[45] **Date of Patent:** **Sep. 26, 1995**

[54] **METHOD AND APPARATUS FOR THE SPECTROPHOTOMETRIC ASSAY OF AQUEOUS LIQUIDS**

[76] **Inventors:** Marc Asselain, 193, rue du Bosquet, F-34980 Saint-Gely; Daniel Manificier, Les Bonbelles, F-30500 Saint-Ambroix; Yves Agnet, 1985, rue de Saint-Paul, F-30129 Manduel, all of France

[21] **Appl. No.:** 150,192

[22] **Filed:** Dec. 8, 1993

[30] **Foreign Application Priority Data**

Jun. 10, 1991 [FR] France 91 07116

[51] **Int. Cl.⁶** G01N 21/25; G01N 21/35

[52] **U.S. Cl.** 250/339.12; 250/339.03; 250/339.04; 250/343; 250/910

[58] **Field of Search** 250/339.07, 339.08, 250/339.12, 339.03, 339.04, 343, 910

[56] **References Cited**

U.S. PATENT DOCUMENTS

4,825,076 4/1989 Shields .
4,963,743 10/1990 Satake et al. 250/339.07
5,091,649 2/1992 Rantala 250/339.13 X

5,252,829 10/1993 Nygaard et al. 250/343 X
5,258,620 11/1993 Sueyasu et al. 250/343 X

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

0404207 12/1990 European Pat. Off. .
61-65122 4/1986 Japan 250/339.08
1133551 1/1985 U.S.S.R. 250/910

OTHER PUBLICATIONS

Fuller, et al., "Partial Least-Square Quantitative Analysis of Infrared Spectroscopic Data. Part I: Algorithm Implementation", *Applied Spectroscopy*, vol. 42, No. 2 (1988), pp. 217-227.

Primary Examiner—Carolyn E. Fields

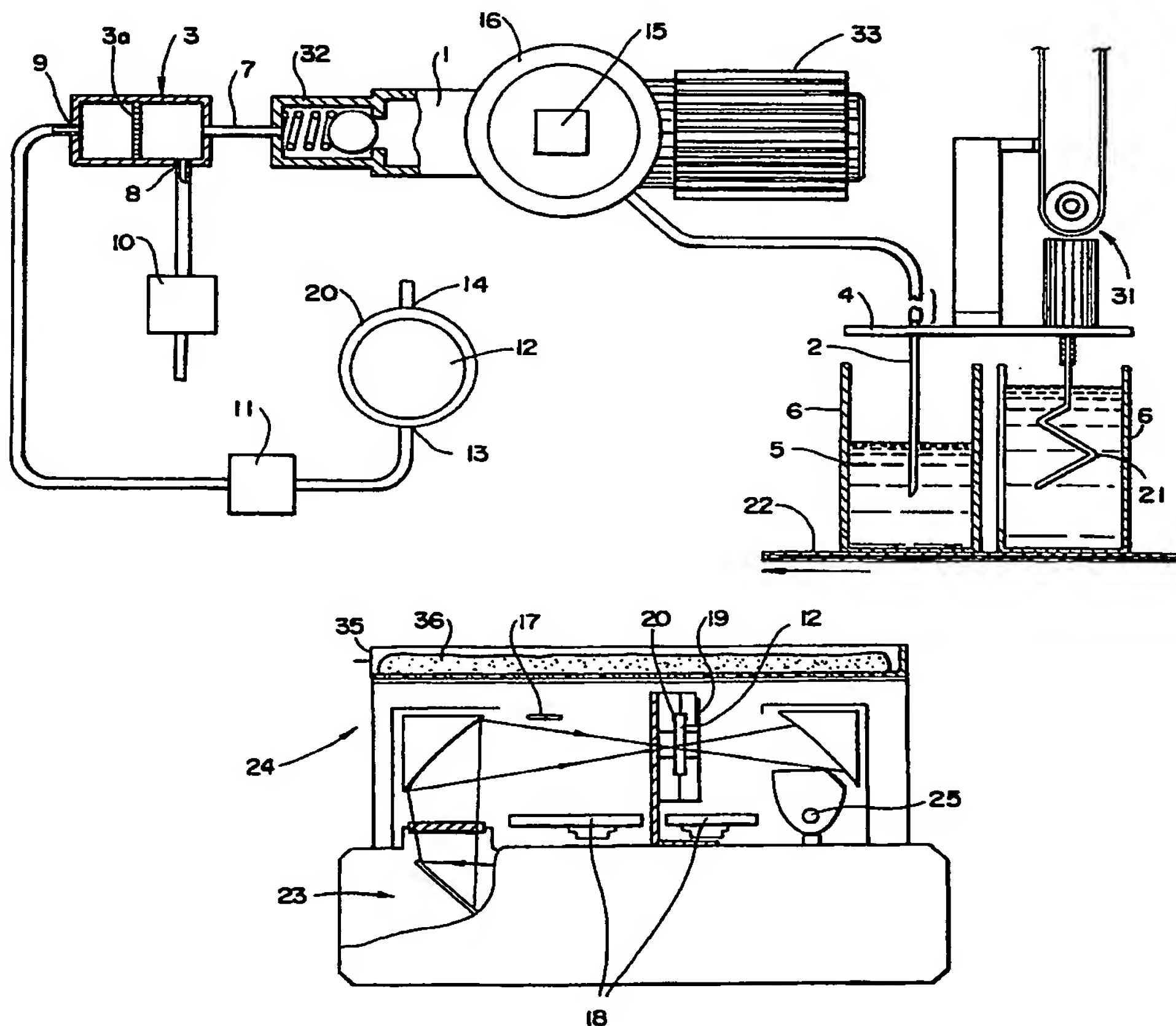
Assistant Examiner—Edward J. Glick

Attorney, Agent, or Firm—Sandler, Greenblum & Bernstein

[57] **ABSTRACT**

Method and apparatus for the spectrophotometric assay of aqueous liquids are provided with a pump for aspirating liquids, a filter with two outlets for filling a cell in which the interferometric measurements are made at a temperature between 35 and 50° C. at a maximum fluctuation of 0.2° C., and with a maximum relative humidity of 0.2%. Absorption curves A(f) are determined with respect to a matrix and the concentrations of components to be assayed are calculated by the use of standard equations.

23 Claims, 3 Drawing Sheets



THIS PAGE BLANK (USPTO)



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Übersetzung der
europäischen Patentschrift

⑤① Int. Cl.⁸:
G 01 N 21/35

⑧⑦ EP 0 588 892 B1

⑩ **DE 692 08 465 T 2**

②① Deutsches Aktenzeichen:	692 08 465.7
⑧⑥ PCT-Aktenzeichen:	PCT/FR92/00530
⑧⑥ Europäisches Aktenzeichen:	92 912 357.8
⑧⑦ PCT-Veröffentlichungs-Nr.:	WO 92/22803
⑧⑥ PCT-Anmeldetag:	9. 6. 92
⑧⑦ Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung:	23. 12. 92
⑧⑦ Erstveröffentlichung durch das EPA:	30. 3. 94
⑧⑦ Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	21. 2. 96
④⑦ Veröffentlichungstag im Patentblatt:	8. 8. 96

③⑩ Unionspriorität: ③② ③③ ③①

10.06.91 FR 9107116

⑦③ Patentinhaber:

Anadis Instruments S.A., Ales, FR

⑦④ Vertreter:

May, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 80538
München

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LI, LU, MC,
NL, SE

⑦② Erfinder:

ASSELAIN, Marc, F-34980 Saint-Gely, FR;
MANIFACIER, Daniel, F-30500 Saint-Ambroix, FR;
AGNET, Yves, F-30129 Manduel, FR

⑥④ VORRICHTUNG ZUM SPEKTRALPHOTOMETRISCHEN DOSIEREN VON WÄSSERIGEN FLÜSSIGKEITEN

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 692 08 465 T 2

DE 692 08 465 T 2

6

PATENTANWALT
DR. HANS ULRICH MAY
EUROPEAN PATENT ATTORNEY
THIERSCHSTR. 27, D-80538 MÜNCHEN
TELEFON (089) 225051, FAX (+49)-89-294794
TELEGRAMME: MAYPATENT MÜNCHEN

692 08 465.7-08
EP 0 588 892

A-59-EP-1/3177 DE
F1.A4.30.B1.PCT

27. Februar 1996
Dr.M/MS

ANADIS INSTRUMENTS S.A. in F-30100 Ales / Frankreich

Verfahren und Vorrichtung zum spektralphotometrischen Analysieren von wäßrigen Flüssigkeiten.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Analysieren von wäßrigen Flüssigkeiten, die Bestandteile enthalten, deren Konzentrationen bestimmt werden sollen. Das Analysieren wird durch Spektralphotometrie ausgeführt, und zwar in einem Infrarotbereich, dessen Wellenlängen von 2 bis 25 Mikrometern reichen.

Das wesentliche Problem bei diesem Analysentyp ist, daß Wasser Infrarotstrahlung in dem angegebenen Bandbereich (2 bis 25 Mikrometern) erheblich absorbiert.

Wenn man annimmt, daß die Intensität eines Strahlenbündels, das durch eine mit Wasser gefüllte Zelle durchgelassen wird, gleich (I_0) ist, und daß die von einer Zelle, die mit zu analysierender wäßriger Flüssigkeit gefüllt ist, durchgelassene Intensität gleich (I) ist, ist die Extinktion bzw. die dekadische Extinktion bzw. der negative dekadische Logarithmus des Durchlaßgrades gleich $\text{Log } I_0/I$.

Um auswertbare Messungen zu erhalten, muß die Differenz zwischen dem Signal, das der durch eine mit zu analysierender Flüssigkeit gefüllten Zelle durchgelassenen Strahlung entspricht und demjenigen, das der durch die gleiche, jedoch mit Wasser gefüllten Zelle durchgelassenen Strahlung entspricht, bezüglich des mit den aufgenommenen Messungen vermischten Rauschens groß sein.

Dies macht eine Einstellung der Intensität der einfallenden Strahlung notwendig, und zwar für jede Wellenlänge oder genauer gesagt für jede Bande des Spektrums, das einer Prüffunktion (Prüfverbindung) der in Frage stehenden Bestandteile entspricht.

Die Einstellung jeder Bande ist notwendig, denn für ein polychromatisches Strahlenbündel ist die jeder Wellenlänge entsprechende Energie nicht gleich, wobei es diese Einstellung daher erlaubt, eine Energiemenge durch die Zelle passieren zu lassen, für die das Verhältnis Signal/Rauschen für den verwendeten Detektor maximal ist.

Die Einstellung der Intensität jeder Bande erlaubt es, einen einzigen Detektor für alle Banden zu verwenden, und zwar eine nach der anderen, wobei immer in einer Zone des Sensors gearbeitet wird, in der das Verhältnis Signal/Rauschen erhöht ist.

Zur Zeit wird die quantitative Analyse durch Spektrophotometrie in einer wäßrigen Umgebung mit der Hilfe von monochromatischen Strahlenbündeln ausgeführt, deren Intensität eingestellt ist.

Das Wort monochromatisch steht hier für eine Frequenzbande, deren Breite eng ist. Dies ist mit Hilfe einer polychromatischen Quelle ausführbar, die mit mehreren optischen Filtern zusammenarbeitet, wobei jeder die Intensität einer Frequenzbande auswählt und einstellt (mehr oder weniger abschwächt), und zwar derart, daß die übertragene Energie für jede Bande der Zone des Sensors entspricht, in der das Verhältnis Signal/Rauschen ausreichend groß ist, oder anders gesagt derart, daß die gemessenen Signale auswertbar sind.

Die Systeme zur quantitativen spektralphotometrischen Analyse in einer wäßrigen Umgebung sind daher Streusysteme, wobei mehrere monochromatische Strahlenbündel verwendet werden, wobei jedes Strahlenbündel ausgehend von derselben polychromatischen Quelle und mit einem passenden Filter erhalten wird.

Die Nachteile dieser Systeme sind:

- die Anzahl der Prüfbanden entspricht einer Zahl, die gleich oder kleiner als die Zahl der Filter ist; um ein Spektrum zu haben, das den ganzen Bandenbereich abdeckt, ist daher eine sehr große Anzahl von Filtern notwendig.
- der Zeitaufwand, denn für jede Bande (jedes Filter) müssen die notwendigen Messungen ausgeführt werden. Weiterhin muß man zwischen zwei aufeinanderfolgenden Messungen abwarten, daß die mechanische und optische Stabilität des Systems erreicht wird, oder anders gesagt, man muß abwarten, daß die durch die Bewegung des Filterwechsels erzeugten mechanischen Schwingungen abgeschwächt sind.

Im Endeffekt muß man, damit diese Streusysteme eine annehmbare Kadenz haben, die Anzahl der Prüfbanden beschränken, wobei diese Anzahl zur Zeit von einer bis vier Banden für jede Probe reicht.

Die Anzahl der zu analysierenden Proben bei den schnellsten Systemen liegt in der Größenordnung von dreihundert Proben pro Stunde.

Die spektralphotometrischen, nicht auf Streuung beruhenden Analysensysteme, das heißt die interferometrischen Systeme werden zur Zeit sowohl für qualitative Analysen als auch für näherungsweise quantitative Analysen verwendet, und zwar für Proben, bei denen die Absorptionsfrequenzen der Bestandteile von den Absorptionsfrequenzen der Matrix der Flüssigkeit entfernt liegen. Die Matrix kann ein Lösungsmittel oder allgemein die Flüssigkeit sein, in der die besagten Bestandteile enthalten sind.

Diese Systeme sind zur Zeit nicht für quantitative Analysen verwendbar, und zwar insbesondere in dem Fall, in dem die mengenmäßig zu bestimmenden Bestandteile und die Matrix dieselben Strahlungen oder sehr benachbarte Strahlungen absorbieren.

Der Vorteil dieser Systeme ist die Geschwindigkeit, denn das Interferogramm, das den ganzen Frequenzbereich betrifft, wird bei einer einzigen Meßserie erhalten.

Dieses Interferogramm erlaubt es, mittels eines anderen Interferogramms, das der Matrix entspricht, das Absorptionsspektrum zu bestimmen, und zwar für alle Wellenlängen des Frequenzbereiches.

Der größte Nachteil dieser Systeme ist es, daß die quantitative Analyse nicht in einer Flüssigkeitsumgebung möglich ist, in der die Matrix und die zu bestimmenden Bestandteile die Strahlungen derselben Frequenz absorbieren, wobei dies bei Milch der Fall ist, bei der Bestimmung des Gehalts an Fett, Proteinen und Lactose.

Im Endeffekt wird die spektralphotometrische Analyse durch Interferometrie für die Analyse der Bestandteile von Milch als unmöglich angesehen.

Im Gegensatz zu dieser althergebrachten Idee haben unsere Forschungen gezeigt, daß beispielsweise die Analyse der Bestandteile von Milch durch Interferometrie möglich ist, und zwar mit einer Unsicherheit, die kleiner als 0,6 g/kg für jeden Bestandteil, und mit einer Reproduzierbarkeit, deren Abweichung für jeden Bestandteil kleiner als 0,18 g/kg ist, wobei dies unter der Voraussetzung gilt, daß während der Messungen gewisse, gut vorherbestimmte physikalische Parameter eingehalten werden.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur quantitativen Analyse bereitzustellen, und zwar durch Interferometrie in einer wäßrigen Umgebung für ein Spektrum, dessen Wellenlängen von 2 bis 25 Mikrometern reichen.

Eine andere Aufgabe der Erfindung ist es, eine Vorrichtung zur Analyse vorzuschlagen, deren Kadenz 800 Proben/Stunde erreichen kann, und zwar unabhängig von der Anzahl der zu analysierenden Bestandteile.

Noch eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein vollständiges Absorptionsspektrum für die Gesamtheit der Bestandteile zu erhalten, wobei dies aus mehreren Gründen sehr interessant ist, wie beispielsweise aus folgenden Gründen:

- man kann alle Banden des einen gegebenen Bestandteil betreffenden Spektrums in Betracht ziehen, wobei dies sowohl für eine gleiche Verbindung der Fall ist, um das zu erhaltende Ergebnis zu verbessern, indem das Maximum der die betroffene Verbindung betreffenden Korrelationskoeffizienten eingeführt wird, als auch weiterhin der Fall ist für zwei oder mehrere verschiedene Verbindungen, die den gleichen Bestandteil betreffen;
- man kann das Absorptionsspektrum für die Analyse der anderen Bestandteile, die in der Probe vorhanden sind, beliebig auswerten, wobei dies zu vollständigeren Analysen führen kann.

Die auf Dispersion beruhenden spektralphotometrischen Analysesysteme machen die Auswertung einer begrenzten Anzahl von vorbestimmten Frequenzbanden notwendig, wobei dies zwangsläufig zum einen die Anzahl der zu analysierenden Bestandteile und zum anderen das Ermitteln des Einflusses aller Bestandteile auf das Absorptionsverhalten für einen gegebenen Bestandteil innerhalb einer gegebenen Bande begrenzt.

Dazu ist das einen Teil der vorliegenden Erfindung bildende Verfahren zum spektralphotometrischen Analysieren von wäßrigen Flüssigkeiten, die Bestandteile $X_1, X_2, \dots, X_n, \dots$, enthalten, um deren Konzentration $C_1, C_2, \dots, C_n, \dots$, für ein Infrarotspektrum zu bestimmen, dessen Wellenlängen von 2 bis 25 Mikrometern reicht, im wesentlichen dadurch gekennzeichnet, daß es die folgenden Schritte beinhaltet:

- 1/ Aufnehmen mindestens eines Wasser-Interferogramms für die Gesamtheit der vorbestimmten Wellenlängen, und zwar über eine Wasserdicke von 10 bis 20 Mikrometern, wobei diese Aufnahme unter Beachtung der folgenden Bedingungen zu erfolgen hat:
 - a - Temperatur 35 bis 50°C,
 - b - maximale Temperaturschwankung 0,2°C,
 - c - maximale relative Luftfeuchtigkeit 1 %.
- 2/ Berechnen des Spektrums ($S_0(f)$), das der Intensität (I_0) entspricht, die in Abhängigkeit von der Frequenz (f) die besagte Dicke des Wassers durch-

quert, und zwar ausgehend von dem Wasser-Interferogramm, wobei (S_0) die Meßwerte sind,

- 3/ Aufnehmen wenigstens eines Interferogramms der besagten Flüssigkeit, und zwar für dieselbe Dicke und unter denselben Bedingungen von Schritt 1,
- 4/ Berechnen des Spektrums ($S(f)$), das der Intensität (I) entspricht, die in Abhängigkeit von der Frequenz (f) die Dicke der Flüssigkeit durchquert,
- 5/ Bestimmen der Extinktion ($A(f)$), bzw. der dekadischen Extinktion bzw. des negativen dekadischen Logarithmus des Durchlaßgrades

$$A(f) = \text{Log} (S_0/S) = (\text{Log}(I_0/I),$$
 und zwar ausgehend von ($S_0(f)$) und von ($S(f)$).
- 6/ Bestimmen der Konzentration jedes betreffenden Bestandteils, und zwar ausgehend von der Extinktion ($A(f)$) und mit Hilfe der gewählten Referenzanalysen.

Gemäß einem anderen Merkmal des Verfahrens wird die Konzentration (C_n) eines jeden Bestandteils (X_n) bestimmt, indem mehrere Extinktionen $A(f_1), A(f_2), \dots, A(f_r)$ in Betracht gezogen werden, und zwar gemäß einer Eichfunktion (Bezugsfunktion) des folgenden Typs:

$$C_n = a_{n1} A(f_1) + a_{n2} A(f_2) + \dots, a_{nr} A(f_r) + a_{nk}$$

In der $A(f_1), A(f_2), \dots, A(f_r)$ Extinktionswerte sind, die für die besagte Flüssigkeit bei Frequenzen f_1, f_2, \dots, f_r bestimmt worden sind, und in der $a_{n1}, a_{n2}, \dots, a_{nr}, a_{nk}$ Korrelationskoeffizienten sind, die durch mehrfache lineare Regression bestimmt wurden, und zwar ausgehend von Referenzmeßproben mit bekannten Konzentrationen und ausgehend von interferometrischen Messungen, die mit diesen selben Meßproben ausgeführt wurden und die denselben Frequenzen f_1, f_2, \dots, f_r entsprechen.

Gemäß einem anderen Merkmal des Verfahrens wird die Aufnahme eines jeden Interferogramms

- bei einer Temperatur von 38 bis 42°C, deren maximale Schwankung 0,1°C beträgt, und
- bei einer maximalen relativen Luftfeuchtigkeit von 0,2% ausgeführt.

Nach einer zweiten Anordnung ist die Vorrichtung zur Analyse der Flüssigkeit, die einen Teil der vorliegenden Erfindung bildet, im wesentlichen dadurch gekennzeichnet, daß sie die folgenden Merkmale aufweist:

- ein Interferometer, das ein polychromatisches Strahlenbündel erzeugt, das von aufeinanderfolgenden Phasenverschiebungen bzw. Phasen

überlagert ist, die um eine Null-Phasenverschiebung herum verwirktlicht sind,

- eine Meßbox, die die folgenden Merkmale aufweist:
 - a - ein Abtastmittel zum Ermitteln der Temperatur, das ein kennzeichnendes Signal ausgibt, das an eine Erfassungs- und Steuerungseinheit (U.C.C.) übertragen wird,
 - b - ein durch die U.C.C. gesteuertes Heizmittel, um die Temperatur im Inneren der Box bei einem Wert zwischen 35 und 50°C zu halten, und zwar mit einer maximalen Abweichung von 0,2°C,
 - c - ein Begrenzungsmittel zum Begrenzen der relativen Luftfeuchtigkeit auf einen Maximalwert von 1%,
 - d - eine Zelle mit abgeflachter Form und mit einem innengelegenen Zwischenraum von 10 bis 20 Mikrometern, der durch die zu analysierende Flüssigkeit zu füllen ist,
 - e - einen strahlungsempfindlichen Detektor, der das überlagerte Strahlenbündel empfängt, das aus der Zelle hervorgeht, nachdem es diese durchquert hat, und der daraus folgende Signale für jede Phasenverschiebung bzw. Phase abgibt,
- eine Berechnungs- und Steuerungseinheit, die unter anderem die Signale des strahlungsempfindlichen Detektors in Abhängigkeit von den Phasenverschiebungen bzw. Phasen empfängt und die die folgenden Daten berechnet:
 - ein Spektrum $S(f)$, das der Intensität (I) entspricht, die in Abhängigkeit von der Frequenz (f) übertragen wurde,
 - die Extinktion $A(f) = \text{Log}(S_0/S) = \text{Log } I_0/I$, wobei $S_0(f)$ ein Wasser-Spektrum ist, das der durchgelassenen Intensität (I_0) in Abhängigkeit der Frequenz (f) entspricht,
 - die Konzentrationen $C_1, C_2, \dots, C_n, \dots$, und zwar ausgehend von der Extinktion und mit Hilfe der ausgewählten Referenzanalysen.

Nach einem weiteren Merkmal ist die Vorrichtung durch drei Stufen der Temperaturregelung gekennzeichnet:

- eine erste Stufe, die aus einer ersten thermischen Sonde besteht, die sich in der Nähe der Pumpe befindet, und zwar zum Ermitteln der Temperatur (T_1') der in die Meßbox einzuführenden Flüssigkeit, und die ein kennzeichnendes Signal der besagten Temperatur zur U.C.C. abgibt, und weiter durch ein erstes Heizmittel gebildet wird, das durch besagte U.C.C. gesteuert wird, um die Temperatur der für die Analyse bestimmten Flüssigkeit bei einer Temperatur (T_1) zu halten,

- eine zweite Stufe, die aus einer zweiten thermischen Sonde besteht, die sich in der Meßbox befindet, und zwar zum Messen ihrer Umgebungstemperatur (T_2'), und die ein thermisches Signal der besagten Temperatur zur U.C.C. abgibt, und weiter durch ein zweites Heizmittel gebildet wird, das durch die U.C.C. gesteuert wird, um die Temperatur der besagten Umgebung bei einer Temperatur (T_2) zu halten, wobei $T_2 - T_1 = \pm 0,5^\circ\text{C}$ ist,
- eine dritte Stufe, die aus einer dritten thermischen Sonde besteht, die fest mit der Zelle verbunden ist, und zwar zum Messen ihrer Temperatur (T_3'), und die ein kennzeichnendes Signal der besagten Temperatur zur U.C.C. sendet, und weiter durch ein drittes Heizmittel gebildet wird, das durch die U.C.C. gesteuert wird, um die besagte Temperatur der Zelle bei (T_3) zu halten, wobei $T_3 - T_2 = \pm 0,5^\circ\text{C}$ ist,

Die beiden letzten Stufen der Regelung bilden das thermische Abtastmittel und das Heizmittel zum Einstellen der Temperatur der Box.

Die Erfindung wird besser mit der nachfolgenden detaillierten Beschreibung mit den beiliegenden Zeichnungen verstanden werden, in denen folgendes dargestellt ist:

- Figur 1 ist ein Schema, das den Kreislauf der Flüssigkeit in der Vorrichtung beschreibt,
- Figur 2 ist eine schematische Schnittansicht der auf das Interferometer gestellten Meßbox,
- Figur 3 ist eine schematische Vorderansicht der Vorrichtung, um die mechanische Trennung zwischen diesen beiden Teilen zu zeigen,
- Figur 4 ist ein zeitliches Steuerungsdiagramm.

Das Verfahren besteht im Wesentlichen zunächst aus der Aufnahme des Interferogramms unter präzisen Bedingungen im Hinblick auf die Temperatur und die Luftfeuchtigkeit, um die Meßabweichungen aufgrund dieser beiden Parameter zu minimieren, und daraufhin im Auswerten des Maximums der Informationen, die in diesen Messungen enthalten sind, damit die berechneten Konzentrationen der Realität so weit als möglich nahe kommen.

Die Meßbedingungen sind:

- eine Temperatur zwischen 35 und 50°C und vorzugsweise zwischen 37 und 45°C , und zwar mit einer maximalen Abweichung von $0,2^\circ\text{C}$ und vorzugsweise von $0,1^\circ\text{C}$,
- eine maximale relative Luftfeuchtigkeit von 1% und vorzugsweise $0,2\%$.

Eine Routineanalyse hat zur Aufgabe, schnell und mit einem annehmbaren Präzisionsgrad gekennzeichnete Bestandteile für eine Reihe von Flüssigkeitsmeßproben zu bestimmen.

Diese Analyse besteht aus dem Aufnehmen eines Interferogramms für eine Flüssigkeit, die Bestandteile X_1, X_2, \dots, X_n ... enthält, daraufhin aus dem Berechnen der Extinktion der Flüssigkeit bezüglich der Matrix, die die Grundlage der Flüssigkeit bildet, und daraufhin aus Bezugnahme auf Eichgleichungen, die jeden Bestandteil betreffen, um die Konzentrationen C_1, C_2, \dots, C_n ... vorher zuzusagen.

Das Aufstellen der Eichgleichungen für die Bestandteile X_1, X_2, \dots, X_n ... besteht aus den folgenden Schritten:

- Ausführen von Referenzanalysen mit einer Reihe von Flüssigkeitsmeßproben, die die Bestandteile X_1, X_2, \dots, X_n ... mit variablen Konzentrationen aufweisen.
- Erstellen einer Extinktionskurve in Abhängigkeit von der Frequenz $A(f)$, und zwar für jede der besagten Flüssigkeiten,
- Berücksichtigen der Konzentration eines jeden Bestandteils, und zwar wie folgt:

$$C_n = a_{n1}A(f_1) + a_{n2}A(f_2) + \dots + a_{nr}A(f_r) + A_{nk}$$
wobei $A(f_1), A(f_2), \dots, A(f_r)$ Extinktionen der Flüssigkeit bei Frequenzen f_1, f_2, \dots, f_r sind,
- Berechnen der Korrelationskonstanten $a_{n1}, a_{n2}, \dots, a_{nr}, a_{nk}$ für jeden Bestandteil, und zwar ausgehend von den durch die Referenzanalysen für die Flüssigkeitsmeßproben gefundenen Konzentrationen und ausgehend von den vorbestimmten Extinktionen für die gleichen Flüssigkeiten.

Im folgenden wird ein Beispiel für das Aufstellen der Eichgleichungen von Fett (M.G.) und von Protein (M.P.) in Milch gegeben:

1/ Referenzanalyse:

Tabelle (1)

Meßprobe	M.G. mg/kg	M.P. mg/kg
1	24.1	24.1
2	24.7	31.9
3	24.3	39.5
4	39.0	24.5
5	39.0	31.9

2/ Extinktion $A(f)$

Tabelle (2)

Meßprobe	f1	f2	f3	f4
1	0,1596	0,1477	0,4023	0,1668
2	0,1604	0,2053	0,3936	0,1701
3	0,1563	0,2629	0,3935	0,1693
4	0,2664	0,1441	0,3890	0,2458
5	0,2668	0,2004	0,3846	0,2481

$f1 = 1745 \text{ cm}^{-1}$,

$f2 = 1548 \text{ cm}^{-1}$,

$f3 = 1040 \text{ cm}^{-1}$,

$f4 = 2873 \text{ cm}^{-1}$.

3/ Berechnete Eichgleichungen

$$C(\text{M.G.}) = 74,4900 A(f1) + 2,0620 A(f2) + 4,3699 A(f3) + 88,3947 A(f4) + (-4,6602) \quad (1)$$

$$C(\text{M.P.}) = 27,4633 A(f1) + 136,1743 A(f2) + 13,5142 A(f3) + (-24,3837) A(f4) + (-1,8142) \quad (2)$$

4/ Vergleich der Referenzkonzentrationen (C.ref) (Tabelle 1) mit den berechneten Konzentrationen (C.cal) des Fetts (M.G.) und des Proteins (M.P.), und zwar ausgehend von der Extinktion (Tabelle 2) und der Eichgleichung eines jeden Bestandteils (Gleichung 1 bzw. 2).

Tabelle (3)

	M.G.	M.G.	M.P.	M.P.
Meßprobe	C.ref.	C.cal.	C.ref.	C.cal.
1	24,1	24,0	24,1	24,1
2	24,7	24,5	31,9	31,7
3	24,3	24,2	39,5	39,5
4	39,0	38,9	24,5	24,4
5	39,0	39,2	31,9	31,9

Dieses vereinfachte Beispiel ist zu Darstellungszwecken angegeben, wobei die Analyse auch mit anderen Flüssigkeiten ausgeführt werden kann, die mehr Bestandteile enthalten, und die Bestimmung der Eichgleichung für jeden Bestandteil kann auf der Extinktion bei einer größeren Anzahl von Frequenzen basieren.

In den Figuren 1 und 2 sind die wesentlichen Elemente der Vorrichtung schematisch veranschaulicht.

Ein Probenwechsler 22 wie zum Beispiel eine endloses Band trägt die Meßproben der zu analysierenden Flüssigkeit, wobei jede Flüssigkeit 5 in einem

Behälter 6 enthalten ist und wobei der Probenwechsler mit einem nicht dargestellten Anwesenheitsdetektor zusammenarbeitet.

Die Aufgabe dieses Detektors ist es, ein Signal zu liefern, das die Anwesenheit eines Behälters gegenüber einer Pipette 2 angibt, wobei dieses Signal zur Steuerung des Anhaltens des Bandes verwendet wird.

Die Pipette 2 und ein Rührer 21 werden durch einen Wagen 4 getragen, der mittels eines Motorelementes 31, das mit Transmissionsmitteln versehen ist, vertikal beweglich ist.

Der Wagen ist zwischen zwei Positionen beweglich, nämlich zwischen einer oberen Position und einer unteren Position.

Die Anwesenheit des Rührers ist in dem Fall notwendig, in dem die zu analysierende Flüssigkeit Bestandteile umfaßt, die dazu neigen, sich aufzutrennen, und zwar sowohl durch Flotation als auch durch Ausfällung des Flüssigkeitsrestes, wobei dies bei dem Fett in Milch der Fall ist, so daß daher ein Umrühren notwendig ist, um sicherzustellen, daß die analysierte Flüssigkeit repräsentativen Charakter hat.

In dem Fall, in dem der Wagen einen Rührer trägt, ist der Abstand zwischen Pipette und Rührer identisch mit dem Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Behältern, wobei es dies erlaubt, einen Behälter während des Ansaugens der in dem vorausgehenden Behälter enthaltenen Flüssigkeit umzurühren.

Eine Pumpe 1 saugt die Flüssigkeit des Behälters an. Diese Pumpe ist eine Membranpumpe, deren mechanischer Teil mit einem Kühlradiator 33 versehen ist.

Die verwendete Pumpe ist eine Pumpe mit 4 Takten pro Sekunde und sie erzeugt einen Staudruck von ungefähr 190-200 Bar, wobei der Teil der Pumpe, der die Flüssigkeit enthält, mit einem Heizmittel wie zum Beispiel mit einem Heizring 16 und mit einer thermischen Sonde 15 versehen ist.

Der Ausgang der Pumpe ist mit einem klassischen Kugel-Homogenisierer 32 mit einem ungefähren Widerstand von 180 Bar verbunden. Der Restdruck am Ausgang des Homogenisierers ist ungefähr 10-15 Bar.

Der Homogenisierer hat die Aufgabe, gewisse Inhaltsstoffe auf eine Größe von ungefähr einem Mikrometer zu zerkleinern und damit die optische Diffraktion des Strahlenbündels (Wellenlängen von 2 bis 25 Mikrometern) zu vermeiden.

Am Ausgang der Pumpe wird die Flüssigkeit in einen Filter 3 geleitet, der einen Eingang 7 und zwei Ausgänge 8 und 9 hat: Der Ausgang 8 wird durch ein Ventil 10 gesteuert, das normalerweise geöffnet ist und das zu ei-

nem Rückgewinngefäß oder zu einer nicht dargestellten Abflußkanalisation führt; der Ausgang 9 wird durch ein Ventil 11 gesteuert und führt zu einer Zelle 12.

Die Zelle 12 hat eine abgeflachte Form und eine innere Weite von 10 bis 20 Mikrometern und vorzugsweise von 15 bis 18 Mikrometern; die Zelle hat einen Eingang 13, der sich auf ihrem untersten Niveau befindet, und einen Ausgang 14, der sich auf ihren obersten Niveau befindet, wobei der Ausgang der Zelle zu einem nicht dargestellten Rückgewinnungsgefäß oder zu einem nicht dargestellten Abflußkanal führt.

Diese Zelle befindet sich in einer Meßbox 24, die einen Interferometer 23 zugeordnet ist.

Das Interferometer erzeugt ein polychromatisches Strahlenbündel, das durch aufeinanderfolgende Phasen bzw. Phasenverschiebungen überlagert ist, die um eine Null-Phase bzw. Null-Phasenverschiebung herum verwirklicht sind. Die monochromatischen Bestandteile des besagten polychromatischen Strahls haben Wellenlängen, die von 2 bis 25 Mikrometern reichen, das heißt sie haben Frequenzen von 400 bis 5000 cm^{-1} .

Die Zelle ist mit einem Heizmittel wie zum Beispiel mit einem Heizgürtel 20 versehen, dessen Steuerung von einem Signal einer thermischen Sonde 19 bewirkt wird, die fest mit der Zelle verbunden ist, wobei dies die Steuerung der Temperatur der Flüssigkeit in der Zelle betrifft.

Die Box ist mit einer thermischen Sonde 17 und mit einem Heizmittel wie zum Beispiel einem Heizblock 18 versehen, der zum Einstellen der Umgebungstemperatur und folglich des Durchgangs des Strahlenbündels dient, wobei sich die thermische Sonde 17 stromaufwärts von der Zelle befindet.

Die Box ist mit einem Mittel zum Reduzieren der relativen Luftfeuchtigkeit auf einen Maximalwert von 1% und vorzugsweise von 0,2% ausgerüstet. Dieses Mittel besteht aus einem Fach (35), in dem sich ein Sack mit durchlässigen Wänden befindet, der mit einem festen Trockenmittel (Silika-Gel oder äquivalent) gefüllt ist.

Die Wand 37 zwischen dem Fach und der Box ist eine durchlässige Wand.

Das polychromatische überlagerte Strahlenbündel durchquert die Zelle, und wird durch einen photoempfindlichen Detektor 25 abgetastet.

Der Detektor 25 sendet (Spannungs-)Signale aus, die jeder Phase bzw. Phasenverschiebung entsprechen.

Die Vorrichtung ist mit einer Berechnungs- und Steuerungseinheit 30 (U.C.C.) ausgerüstet, die unter anderem die durch den Detektor 25 ausge-

sendeten Signale empfängt, und zwar in Abhängigkeit von jeder Phase bzw. Phasenverschiebung, und die folgendes berechnet:

- durch Fast-Fourrier-Transformation (TF) ein Spektrum ($S(f)$), das der Intensität (I) des empfangenen Lichts (Infrarotes polychromatisches Strahlenbündel) entspricht, wobei (f) die Frequenz ist,
- die Extinktion $A = \text{Log} (S_0/S) = \text{Log} (I_0/I)$, wobei (I_0) die Intensität des empfangenen Lichts für eine mit Wasser gefüllten Zelle ist.

Die thermische Regulierung der Vorrichtung wird in drei Stufen verwirklicht:

- eine erste Stufe, die aus einer ersten thermischen Sonde besteht, die sich in der Nähe der Pumpe befindet, und zwar zum Ermitteln der Temperatur (T_1') der in die Meßbox einzuführenden Flüssigkeit, und die ein kennzeichnendes Signal der besagten Temperatur zu U.C.C. abgibt, und weiter durch ein erstes Heizmittel gebildet wird, das durch besagte U.C.C. gesteuert wird, um die Temperatur der für die Analyse bestimmten Flüssigkeit bei einer Temperatur (T_1) zu halten,
- eine zweite Stufe, die aus einer zweiten thermischen Sonde besteht, die sich in der Meßbox befindet, und zwar zum Messen ihrer Umgebungstemperatur (T_2'), und die ein thermisches Signal der besagten Temperatur zur U.C.C. abgibt, und weiter durch ein zweites Heizmittel gebildet wird, das durch die U.C.C. gesteuert wird, um die Temperatur der besagten Umgebung bei einer Temperatur (T_2) zu halten, wobei $T_2 - T_1 = \pm 0,5^\circ\text{C}$ ist,
- eine dritte Stufe, die aus einer dritten thermischen Sonde besteht, die fest mit der Zelle verbunden ist, und zwar zum Messen ihrer Temperatur (T_3'), und die ein kennzeichnendes Signal der besagten Temperatur zu U.C.C. sendet, und weiter durch ein drittes Heizmittel gebildet wird, das durch die U.C.C. gesteuert wird, um die besagte Temperatur der Zelle bei (T_3) zu halten, wobei $T_3 - T_2 = \pm 0,5^\circ\text{C}$ ist,

Die beiden letzten Stufen der Regelung bilden das thermische Abtastmittel und das Heizmittel zum Einstellen der Temperatur der Box.

Das erste Heizmittel kann durch einen Heizkragen 16 gebildet werden, der über die U.C.C. mit der ersten thermischen Sonde 15 zusammenarbeitet, die sich auf dem Teil der Pumpe befindet, der die in die Meßbox einzufüllende Flüssigkeit enthält.

Das zweite Heizmittel kann durch einen Heizblock 18 gebildet werden, der sich am Boden der Box befindet und mit einer thermischen Sonde 17 zu-

sammenarbeitet, die sich in der Atmosphäre der Box und vorzugsweise stromabwärts von der Zelle befindet.

Das dritte Heizmittel kann durch einen Heizgürtel 3 gebildet werden, der den Umriß der Zelle umgibt und mit einer thermischen Sonde 19 zusammenarbeitet.

Es ist zu bemerken, daß die thermischen Sonden 15, 17 und 19 in der Lage sein müssen, die Temperatur mit einer Unsicherheit von $0,1^{\circ}\text{C}$ zu messen.

Sonden, die diese Präzisionsbedingungen erfüllen, sind auf dem Markt erhältlich.

Es ist ebenfalls zu bemerken, daß die Heizmittel andere bekannte Formen einnehmen können.

Es ist weiterhin zu bemerken, daß auch mehr als drei Stufen der thermischen Regulierung vorhanden sein können.

Die Steuerung der Bewegungen des Probenwechslers 22, des Wagens 4, der Pumpe 1, der Ventile 10 und 11 durch die U.C.C. ist gemäß einem Zyklus organisiert, der sich zwischen einem Zeitpunkt (t_1) und einem Zeitpunkt (t_8) erstreckt, wobei der Ablauf des besagten Zyklus durch Zeitpunkte (t_1), (t_2), ..., (t_8) geprägt ist, und wobei die Dauer t_2 - t_3 eine Spülphase ist, während der der Kreis zwischen der Pipette und dem Ventil 10 gereinigt wird, und wobei die Dauer t_3 - t_7 eine Phase des Füllens der Zelle ist:

- zum Zeitpunkt t_0 , in dem der Wagen (4) in der oberen Position ist, rückt der Probenwechsler vor, um einen Behälter, der eine gegebene Flüssigkeit (L) enthält, die Teil einer zu dosierenden Flüssigkeitsreihe ..., $L-1$, L , $L+1$, ... ist, gegenüber der besagten Pipette zu plazieren, wobei er zu einem Zeitpunkt (t_1) anhält,
- der Wagen führt zum Zeitpunkt (t_1) eine Abwärtsbewegung aus, um zum Zeitpunkt (t_2) in der unteren Position anzuhalten,
- zum Zeitpunkt (t_2) setzt sich die Pumpe 1 in Gang, wobei das Ventil 10 geöffnet ist und das Ventil 11 geschlossen ist und wobei während der Spülphase t_2 - t_3 die Flüssigkeit den Kreis zwischen der Pipette und dem Ventil 10 reinigt,
- zum Zeitpunkt (t_3) öffnet das Ventil 11 für einen Zeitraum t_3 - t_4 , wobei das Ventil 10 immer noch geöffnet ist und wobei die vom Behälter kommende Flüssigkeit die beiden Ventile 10 und 11 durchströmt,
- zum Zeitpunkt (t_4) schließt das Ventil 10 während eines Zeitraumes t_4 - t_6 , wobei das Ventil 11 immer noch geöffnet ist und die Flüssigkeit nur durch das Ventil 11 strömen kann,

- zum Zeitpunkt (t5) hält die Pumpe an,
- zum Zeitpunkt (t6) öffnet das Ventil 10 und das Ventil 11 schließt von neuem,
- zum Zeitpunkt (t7) hebt sich der Wagen, um zu einem Zeitpunkt (t8) in der oberen Position anzuhalten, und zwar zu einem Zeitpunkt, zu dem der Probenwechsler einen neuen Zyklus beginnt,
- zum Zeitpunkt (t7) und bis zum Ende des Spülens der folgenden Flüssigkeit (L + 1) werden die Messungen an der Flüssigkeit (L) ausgeführt, wobei diese Messungen an der Flüssigkeit (L) von den Berechnungen gefolgt werden, die dieselbe Flüssigkeit betreffen, und zwar ab der die Flüssigkeit (L + 1) betreffenden Füllungsphase, wobei sich die Berechnungen bis zum Ende der die Flüssigkeit (L + 2) betreffenden Spülphase erstrecken können.

Um mechanische Vibrationen in der Meßbox zu vermeiden, wird die Meßbox von zwei mechanisch voneinander getrennten Teilen gebildet:

- von einem ersten Teil 26, der durch das Interferometer 23 und die Meßbox 24 gebildet wird, wobei dieser erste Teil mit schwingungsdämpfenden Füßen 27 versehen ist, und
- von einem zweiten Teil 28, der den besagten ersten Teil überspannt, wobei dieser zweite Teil ebenso mit schwingungsdämpfenden Füßen 29 versehen ist und wobei weiterhin Flüssigkeitsverbindungen und elektrische Verbindungen zwischen diesen beiden Teilen hergestellt sind, und zwar mit Hilfe von biegsamen Verbindungsteilen.

Die Pumpe ist mit Hilfe von schwingungsdämpfenden Mitteln auf dem zweiten Teil befestigt.

Die Vorrichtung ist mit (nicht dargestellten) Belüftungsmitteln versehen, die sich auf dem Niveau ihrer Oberwand 38 befinden.

Die Berechnungs- und Steuerungseinheit 30 ist in einem Abteil enthalten, dessen untere Wand 37 durchlässig ist, wobei dies die durch die Ventilation erzwungene Luftzirkulation ermöglicht.

692 08 465.7-08

Patentansprüche

1. Verfahren zum spektralphotometrischen Analysieren von wäßrigen Flüssigkeiten, die Bestandteile $X_1, X_2, \dots, X_n, \dots$ enthalten, um deren Konzentrationen $C_1, C_2, \dots, C_n, \dots$ zu bestimmen, und zwar für ein Infrarot-Spektrum, dessen Wellenlängen von 2 bis 25 Mikrometern reichen (Frequenzen von 400 bis 5000 cm^{-1}), dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren die folgenden Schritte umfaßt:

1/ Aufnehmen mindestens eines Wasser-Interferogramms für die Gesamtheit der vorbestimmten Wellenlängen, und zwar über eine Wasserdicke von 10 bis 20 Mikrometern, wobei diese Aufnahme unter Beachtung der folgenden Bedingungen zu erfolgen hat:

a- Temperatur: 35 bis 50 °C,

b- maximale Temperaturschwankung 0,2 °C,

c- maximale relative Luftfeuchtigkeit .. 1%,

2/ Berechnen des Spektrums ($S_o(f)$), das der Intensität (I_o) entspricht, die in Abhängigkeit von der Frequenz (f) die besagte Dicke des Wassers durchquert, wobei (S_o) die Meßwerte sind,

3/ Aufnehmen wenigstens eines Interferogramms der besagten Flüssigkeit, und zwar für die selbe Dicke und unter denselben Bedingungen von Schritt 1,

4/ Berechnen des Spektrums ($S(f)$), das der Intensität (I) entspricht, die in Abhängigkeit von der Frequenz (f) die Dicke der Flüssigkeit durchquert,

5/ Bestimmen der Extinktion $A(f)$, bzw. der dekadischen Extinktion bzw. des negativen dekadischen Logarithmus des Durchlaßgrades

$$A(f) = \text{Log} (S_o/S) = \text{Log} (I_o/I),$$

und zwar ausgehend von ($S_o(f)$) und von ($S(f)$),

6/ Bestimmen der Konzentration jedes betreffenden Bestandteils, und zwar ausgehend von der Extinktion ($A(f)$) und von den Ergebnissen der gewählten Referenzanalysen.

2. Verfahren zum spektralphotometrischen Analysieren einer wäßrigen Flüssigkeit gemäß Anspruch 1, die Bestandteile $X_1, X_2, \dots, X_n, \dots$ enthält, um ihre Konzentrationen $C_1, C_2, \dots, C_n, \dots$ zu bestimmen, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration (C_n) jedes Bestandteils (X_n) bestimmt wird, indem mehrere Extinktionen $A(f_1), A(f_2), \dots, A(f_r)$ in Betracht gezogen werden, und zwar gemäß einer Bezugsfunktion des folgenden Typs:

$$C_n = a_{n1} A(f_1) + a_{n2} A(f_2) + \dots, a_{nr} A(f_r) + A_{nk}$$

in der $A(f_1), A(f_2), \dots, A(f_r)$ Extinktionswerte sind, die für die besagte Flüssigkeit bei Frequenzen f_1, f_2, \dots, f_r bestimmt worden sind, und
 in der $a_{n1}, a_{n2}, \dots, a_{nr}, a_{nk}$ Korrelationskonstanten sind, die durch mehrfache lineare Regression bestimmt wurden, und zwar ausgehend von Referenzmeßproben mit bekannten Konzentrationen und ausgehend von interferometrischen Messungen, die mit diesen selben Meßproben ausgeführt wurden und die denselben Frequenzen f_1, f_2, \dots, f_r entsprechen.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufnahme jedes Interferogramms

- bei einer Temperatur von 38 bis 42°C, deren maximale Schwankung 0,1°C beträgt, und
- bei einer maximalen relativen Luftfeuchtigkeit von 0,2% ausgeführt wird.

4. Vorrichtung zum Analysieren von wäßrigen Flüssigkeiten, die Bestandteile $X_1, X_2, \dots, X_n, \dots$ enthalten, um deren Konzentrationen $C_1, C_2, \dots, C_n, \dots$ zu bestimmen, und zwar durch Absorption von Infrarotstrahlen mit einer Wellenlänge, die von 2 bis 25 Mikrometern reicht, dadurch gekennzeichnet, daß sie die folgenden Merkmale aufweist:

- ein Interferometer (23), das ein polychromatisches Strahlenbündel erzeugt, das von aufeinanderfolgenden Phasen überlagert ist, die um eine Null-Phase herum verwirklicht sind,
- eine Meßbox (24), die die folgenden Merkmale aufweist:
 - a - ein Abtastmittel zum Ermitteln der Temperatur, das ein kennzeichnendes Signal ausgibt, das an eine Erfassungs-, Berechnungs- und Steuerungseinheit (U.C.C.) übertragen wird,
 - b - ein durch die U.C.C. gesteuertes Heizmittel, um die Temperatur im Inneren der Box bei einer Temperatur zwischen 35 und 50°C zu halten, und zwar mit einer maximalen Abweichung von 0,2°C,
 - c - ein Begrenzungsmittel zum Begrenzen der relativen Luftfeuchtigkeit auf einen Maximalwert von 1%,
 - d - eine Zelle (12) mit abgeflachter Form und mit einem innengelegenen Zwischenraum von 10 bis 20 Mikrometern, der durch die zu dosierende Flüssigkeit zu füllen ist,
 - e - ein strahlungsempfindlicher Detektor (25), der das überlagerte Strahlenbündel empfängt, das aus der Zelle hervorgeht, nach-

dem es dieses durchquert hat, und der daraus folgende Signale für jede Phasenverschiebung abgibt,

- eine Berechnungs- und Steuerungseinheit, die unter anderem die Signale des strahlungsempfindlichen Detektors in Abhängigkeit von den Phasenverschiebungen empfängt und die die folgenden Daten berechnet:
 - ein Spektrum ($S(f)$), das der Intensität (I) entspricht, die in Abhängigkeit von der Frequenz (f) übertragen wurde,
 - die Extinktion $A(f) = \text{Log} (S_0/S) = \text{Log} (I_0/I)$, wobei S_0 (f) ein Wasser-Spektrum ist, das der durchgelassenen Intensität (I_0) in Abhängigkeit der Frequenz (f) entspricht,
 - die Konzentrationen $C_1, C_2, \dots, C_n, \dots$, und zwar ausgehend von der Extinktion und mit Hilfe der ausgewählten Referenzanalysen.

5. Vorrichtung gemäß Anspruch 4, die durch die folgenden Merkmale gekennzeichnet ist:

- eine Pumpe (1) stromabwärts von einer Pipette (2) und stromaufwärts von einem Filter (3),
- eine Pipette (2) stromaufwärts von der Pumpe, wobei die Pipette (2) von einem vertikal beweglichen Wagen (4) getragen wird und zum Ansaugen der in einem Behälter (6) enthaltenen Flüssigkeit (5) dient,
- einen Filter (3) stromabwärts von der Pumpe, der einen Eingang (7) und zwei Ausgänge (8) und (9) hat, wobei der Ausgang (8) durch ein normalerweise offenes angesteuertes Ventil (10) gesteuert wird und zu einem Abflußbehälter oder zu einem Abflußkanal führt und wobei der Ausgang (9) durch ein normalerweise geschlossenes angesteuertes Ventil (11) gesteuert wird und zu der Zelle (12) führt,
- eine Zelle mit abgeflachter Form, die einen Eingang (13), der sich auf ihrem niedrigsten Niveau befindet, und einen Ausgang (14) hat, der sich auf ihrem höchsten Niveau befindet, wobei der Ausgang zu einem Abflußbehälter oder zu einem Abflußkanal führt.

6. Vorrichtung gemäß Anspruch 4 und Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie drei Stufen der Temperaturregelung aufweist:

- eine erste Stufe, die durch eine erste thermische Sonde, die sich in der Nähe der Pumpe befindet, und zwar zum Ermitteln der Temperatur (T_1) der in die Meßbox einzuführenden Flüssigkeit, und die ein kennzeichnendes Signal der besagten Temperatur zur U.C.C. abgibt, und

weiter durch ein erstes Heizmittel gebildet wird, das durch besagte U.C.C. gesteuert wird, um die Temperatur der für die Analyse bestimmten Flüssigkeit bei einer Temperatur (T_1) zu halten,

- eine zweite Stufe, die durch eine zweite thermische Sonde, die sich in der Meßbox befindet, und zwar zum Messen ihrer Umgebungstemperatur (T_2'), und die ein thermisches Signal der besagten Temperatur zur U.C.C. abgibt, und weiter durch ein zweites Heizmittel gebildet wird, das durch die U.C.C. gesteuert wird, um die Temperatur der besagten Umgebung bei einer Temperatur (T_2) zu halten, wobei $T_2 - T_1 = \pm 0,5^\circ\text{C}$ ist,
- eine dritte Stufe, die durch eine dritte thermische Sonde, die fest mit der Zelle verbunden ist, und zwar zum Messen ihrer Temperatur (T_3'), und die ein kennzeichnendes Signal der besagten Temperatur zur U.C.C. sendet, und weiter durch ein drittes Heizmittel gebildet wird, das durch die U.C.C. gesteuert wird, um die besagte Temperatur der Zelle bei (T_3) zu halten, wobei $T_3 - T_2 = \pm 0,5^\circ\text{C}$ ist,

wobei weiterhin die beiden letzten Stufen der Regelung das thermische Abtastmittel und das Heizmittel zum Einstellen der Temperatur der Box bilden.

7. Vorrichtung gemäß Anspruch 6, gekennzeichnet durch die folgenden Merkmale:

- die erste thermische Sonde (15) befindet sich an der Pumpe (1) und das erste Heizmittel wird von einem Heizring (16) gebildet, der die besagte Pumpe umgibt,
- die zweite thermische Sonde (17) befindet sich in der Atmosphäre der Box und das zweite Heizmittel wird durch einen Heizblock (18) gebildet, der sich am Boden der Box befindet, und
- die dritte thermische Sonde (19) ist fest mit der Zelle (12) verbunden und das dritte Heizmittel wird durch einen Heizgürtel (20) gebildet, der den Umriß der Zelle (12) umgibt.

8. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie die folgenden Merkmale aufweist:

- einen Wagen (4), der vertikal zwischen zwei Positionen beweglich ist: eine untere und eine obere Position, wobei der Wagen eine Pipette (2) und eventuell einen Rührer (21) trägt, wobei der besagte Rührer in der oberen Position angehalten und in der unteren Position in Betrieb ist,

- einen Probenwechsler (22) wie beispielsweise ein endloses Band zum Tragen von Behältern (6), die Meßproben (5) der zu analysierenden Flüssigkeit enthalten, wobei der Zwischenraum zwischen zwei aufeinanderfolgenden Meßproben in dem Fall, in dem der Wagen mit einem Rührer ausgestattet ist, mit dem Zwischenraum zwischen Pipette und Rührer übereinstimmt, und zwar derart, daß sich in der unteren Position die Pipette in einem Behälter und der Rührer in dem folgenden Behälter befinden.

9. Vorrichtung gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Steuerung der Bewegungen des Probenwechslers (22), des Wagens (4), der Pumpe (1), der Ventile (10) und (11) durch die U.C.C. gemäß einem Zyklus organisiert ist, der sich zwischen einem Zeitpunkt (t_1) und einem Zeitpunkt (t_8) erstreckt, wobei der Ablauf des besagten Zyklus durch Zeitpunkte (t_1), (t_2), ..., (t_8) geprägt ist und wobei die Dauer t_2 - t_3 eine Spülphase ist, während der der Kreis zwischen der Pipette und dem Ventil (10) gereinigt wird, und wobei die Dauer t_3 - t_7 eine Phase des Füllens der Zelle ist:

- zum Zeitpunkt (t_0), in dem der Wagen (4) in der oberen Position ist, rückt der Probenwechsler vor, um einen Behälter, der eine gegebene Flüssigkeit (L) enthält, die Teil einer zu dosierenden Flüssigkeitsreihe ..., L-1, L, L+1, ..., ist, gegenüber der besagten Pipette zu platzieren, wobei er zu einem Zeitpunkt (t_1) anhält,
- der Wagen führt zum Zeitpunkt (t_1) eine Abwärtsbewegung aus, um zum Zeitpunkt (t_2) in der unteren Position anzuhalten,
- zum Zeitpunkt (t_2) setzt sich die Pumpe (1) in Gang, wobei das Ventil (10) geöffnet und das Ventil (11) geschlossen ist und wobei während der Spülphase t_2 - t_3 die Flüssigkeit den Kreis zwischen der Pipette und dem Ventil (10) reinigt,
- zum Zeitpunkt (t_3) öffnet das Ventil (11) für einen Zeitraum t_3 - t_4 , wobei das Ventil (10) immer noch geöffnet ist und wobei die vom Behälter stammende Flüssigkeit die beiden Ventile (10) und (11) durchströmt,
- zum Zeitpunkt (t_4) schließt das Ventil (10) während einer Dauer t_4 - t_6 , wobei das Ventil (11) immer noch geöffnet ist und wobei die Flüssigkeit nur durch das Ventil (11) strömen kann,
- zum Zeitpunkt (t_5) hält die Pumpe an,
- zum Zeitpunkt (t_6) öffnet das Ventil (10) und das Ventil (11) schließt von neuem,

- zum Zeitpunkt (t_7) hebt sich der Wagen, um zu einem Zeitpunkt (t_8) in der oberen Position anzuhalten, und zwar zu einem Zeitpunkt, zu dem der Probenwechsler einen neuen Zyklus beginnt,
- zum Zeitpunkt (t_7) und bis zum Ende des Spülens der folgenden Flüssigkeit ($L+1$) werden die Messungen an der Flüssigkeit (L) ausgeführt, wobei diese Messungen an der Flüssigkeit (L) von den Berechnungen gefolgt werden, die dieselbe Flüssigkeit betreffen, und zwar ab der die Flüssigkeit ($L+1$) betreffenden Füllungsphase, wobei sich diese Berechnungen bis zum Ende der die Flüssigkeit ($L+2$) betreffenden Spülphase erstrecken können.

10. Vorrichtung gemäß den Ansprüchen 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie von mechanisch voneinander getrennten Teilen gebildet wird:

- von einem ersten Teil (26), der durch das Interferometer (23) und durch die Meßbox (24) gebildet wird, wobei dieser erste Teil mit schwingungsdämpfenden Füßen versehen ist, und
- von einem zweiten Teil (28), der den besagten ersten Teil überspannt, wobei dieser zweite Teil ebenso mit schwingungsdämpfenden Füßen (29) versehen ist und wobei weiterhin Flüssigkeitsverbindungen und elektrische Verbindungen zwischen diesen beiden Teilen hergestellt sind, und zwar mit Hilfe von biegsamen Verbindungsteilen.

11. Vorrichtung gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Pumpe (1) auf dem zweiten Teil (28) befestigt ist, und zwar mit Hilfe von schwingungsdämpfenden Mitteln.

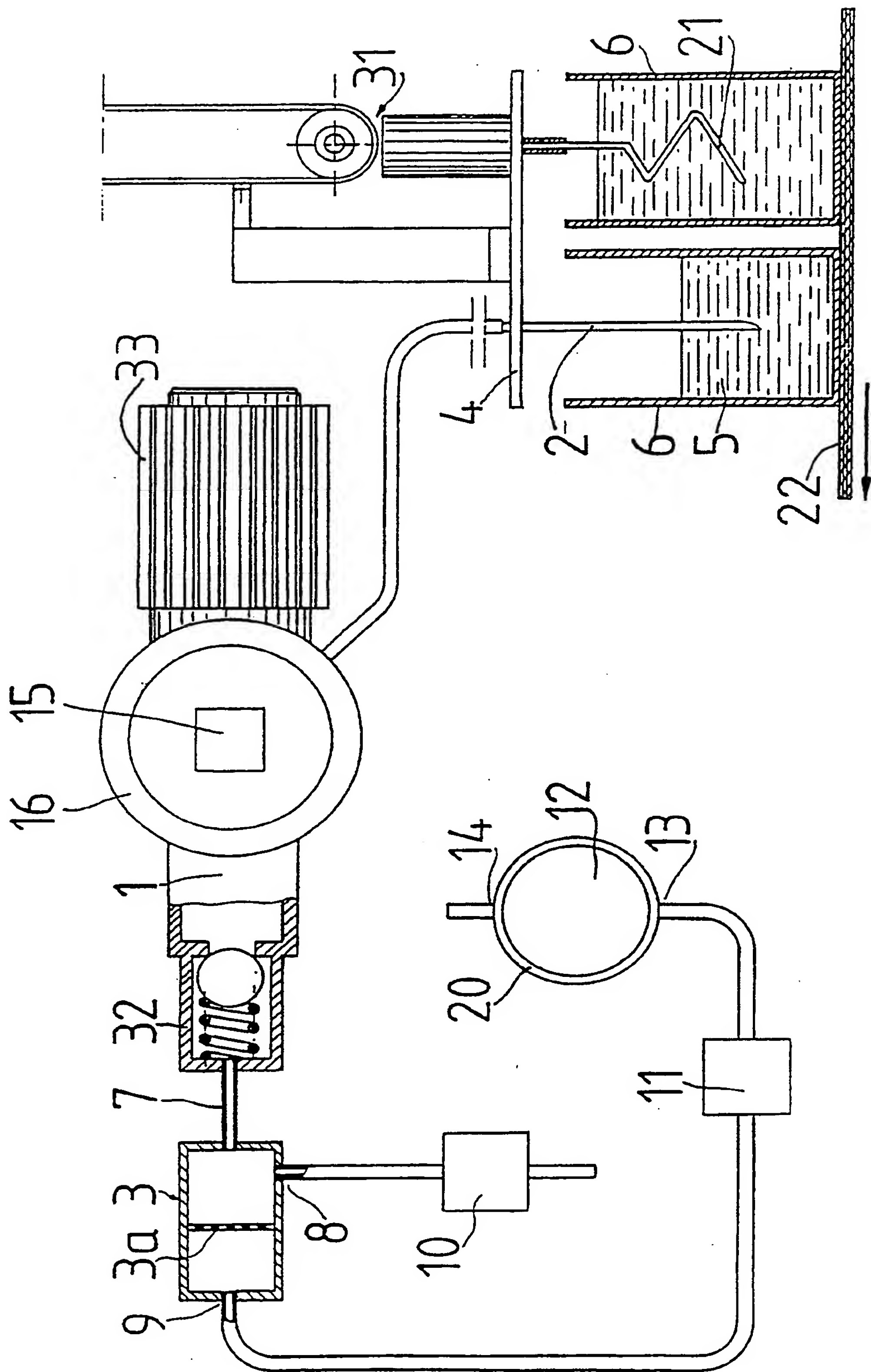
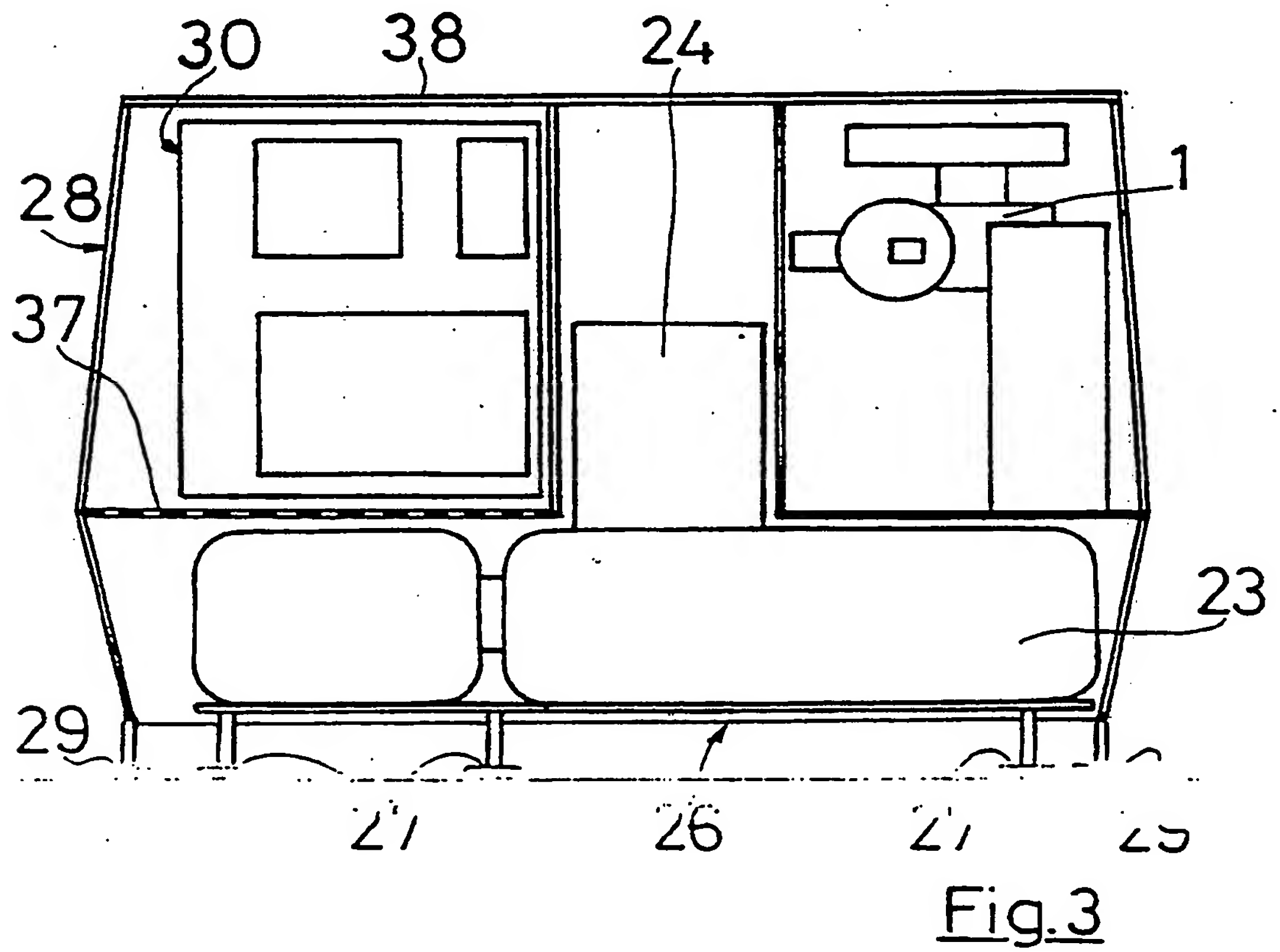
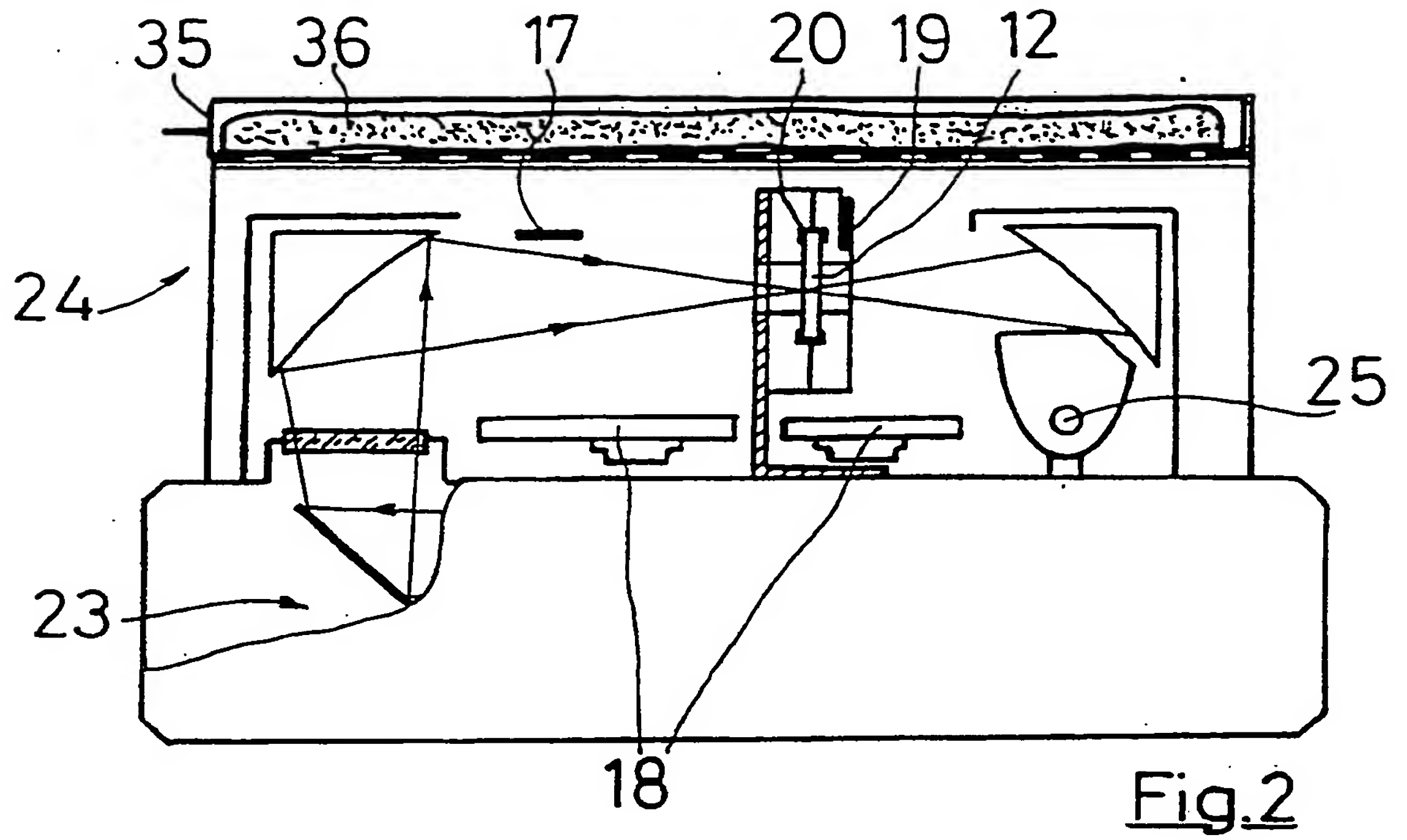


Fig.1



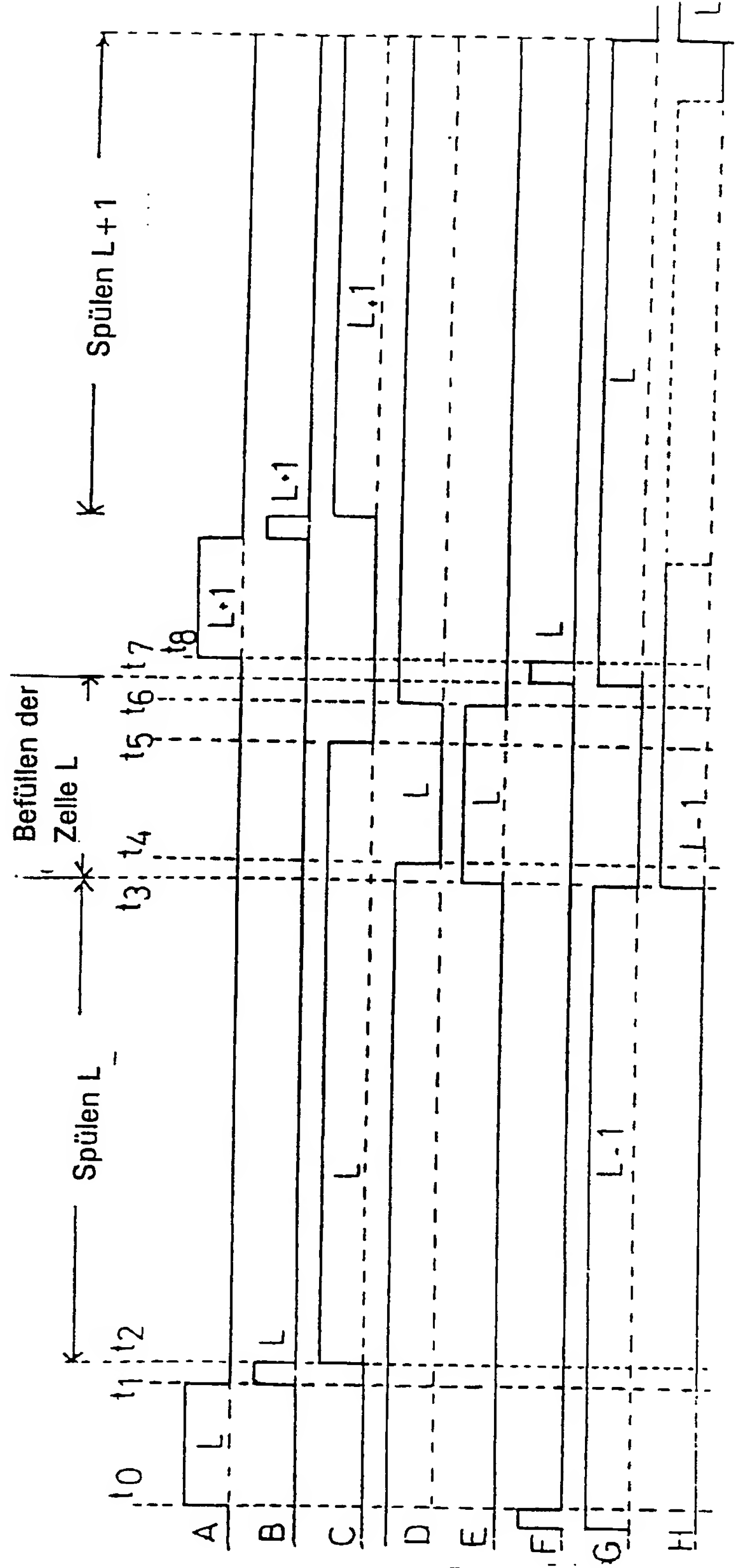


Fig. 4

- | | | | |
|---|----------------|---|----------------|
| A | Probenwechsler | E | Ventil 11 |
| B | Absenken Wagen | F | Absenken Wagen |
| C | Pumpe | G | Messungen |
| D | Ventil 10 | H | Berechnungen |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)